Alkanole

Alkanole leiten sich formal von den Alkanen durch Ersatz eines H-Atoms durch eine OH-Gruppe ab.

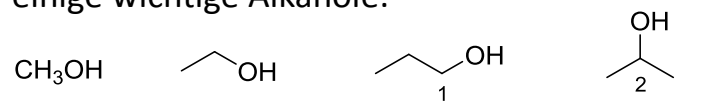
In der substitutiven Nomenklatur erhält der Alkan-Wortstamm den Nachsatz „-ol“. Bei komplexerem Molekülen kann die OH-Gruppe auch die Vorsilbe „Hydroxy“ erhalten.

Methan → Methanol
Ethan → Ethanol
Cyclopentan → Cyclopentanol usw.

In der radikofunktionellen Nomenklatur setzt sich der Name aus dem Alkylrest und dem Wortstamm „Alkohol“ zusammen.

z.B. Methylalkohol, Ethylalkohol, Isopropyl-alkohol etc.

einige wichtige Alkanole:



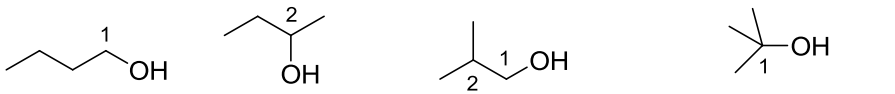
Methanol | Ethanol | 1-Propanol (Propan-1-ol) | 2-Propanol (Propan-2-ol)

n-Propanol | *iso*-Propanol

gebräuchliche Abkürzungen:

MeOH | EtOH

die Butanole



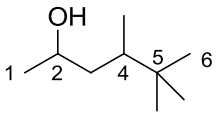
1-Butanol (Butan-1-ol) | 2-Butanol (Butan-2-ol) | 2-Methylpropan-1-ol | 2-Methylpropan-2-ol

n-Butanol | *sec*-Butanol | *iso*-Butanol | *tert*-Butanol

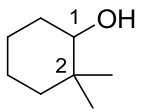
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Alkanole

Bei komplizierteren Alkoholen trägt die Hydroxygruppe eine möglichst niedrige Nummerierung.

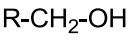


4,5,5-Trimethylhexan-2-ol

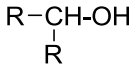


2,2-Dimethylcyclohexan-1-ol

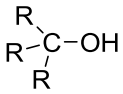
Eine generelle Klassifizierung kann auch nach primären, sekundären und tertiären Alkoholen erfolgen.



primärer Alkohol



sekundärer Alkohol



tertiärer Alkohol

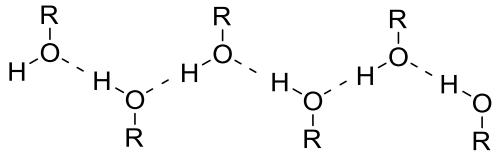
einwertige Alkohole: besitzen eine Hydroxygruppe im Molekül
mehrwertige Alkohole: besitzen mehrere Hydroxygruppen pro Molekül

Physikalische Eigenschaften von Alkanolen

Formel	Name	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
CH_4	Methan	- 182.5	- 161.7
CH_3Cl	Chlormethan	- 97.7	- 24.2
CH_3OH	Methanol	- 97.8	65.0
CH_3-CH_3	Ethan	- 183.3	- 88.6
CH_3-CH_2Cl	Chlorethan	- 136.4	12.3
CH_3-CH_2OH	Ethanol	- 114.7	78.5
CH_3-CH_2-CH_3	Propan	- 187.7	- 42.1
CH_3-CH_2-CH_2Cl	1-Chlorpropan	- 122.8	46.6
CH_3-CH_2-CH_2OH	1-Propanol	- 126.5	97.4
CH_3-$CHCl$-CH_3	2-Chlorpropan	- 117.2	35.5
CH_3-$CHOH$-CH_3	2-Propanol	- 89.5	82.4

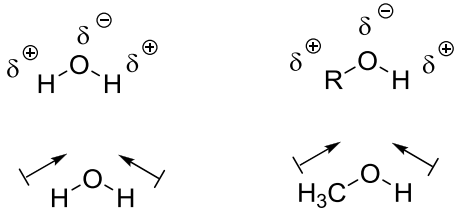
Alkanole besitzen im Vergleich zu den entsprechenden Chloralkanen ähnliche Schmelzpunkte, jedoch deutlich höhere Siedepunkte.

Ursache dafür ist, dass Alkanole in flüssigem Zustand über Wasserstoffbrücken assoziiert sind.



Polarität von Alkanolen:

In Alkanolen liegt eine ähnliche Polarisierung wie in Wasser vor.



Dipolmoment: $6{,}0 \cdot 10^{-30}$ Cm

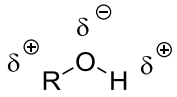
$5{,}7 \cdot 10^{-30}$ Cm

Die niederen Alkanole bis Propanol sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar.

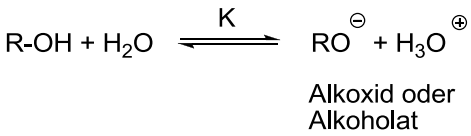
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Acidität und Basizität von Alkanolen

Polarisierung in Alkanolen:



Dissoziation von Alkanolen:



$$K_a = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{RO^-}}{c_{ROH}} \qquad pK_a = -\log K_a$$

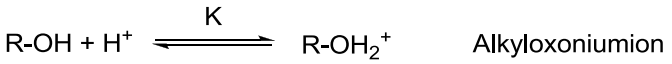
Verbindung	Name	pK_a
H_2O_2		11,64
H_2O		15,7
CH_3OH	Methanol	15,5
CH_3CH_2OH	Ethanol	15,9
$(CH_3)_2CHOH$	Isopropanol	17,1
$(CH_3)_3COH$	*tert*-Butanol	18,0
$ClCH_2CH_2OH$	2-Chlorethanol	14,3
CF_3CH_2OH	2,2,2-Trifluorethanol	12,4
$CF_3CH_2CH_2OH$	3,3,3-Trifluorpropanol	14,6

Primäre Alkanole sind in ihrer Acidität mit der von Wasser vergleichbar. Sekundäre und tertiäre Alkanole sind schwächer sauer als Wasser (die Erklärung dazu folgt 2 Folien später).

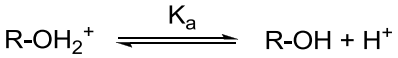
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Acidität und Basizität von Alkanolen

Alkohole können durch das freie Elektronenpaar am Sauerstoff auch als Basen fungieren.



Alkyloxoniumion



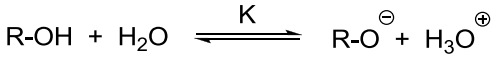
Dissoziation des Alkyloxoniumions

Verbindung	pK_a
H_3O^+	- 1,74
CH_3-OH_2^+	- 2,2
CH_3CH_2-OH_2^+	- 2,4
$(CH_3)_2CH$-OH_2^+	- 3,2
$(CH_3)_3C$-OH_2^+	- 3,8

Alkyloxoniumionen sind stärkere Säuren als das Hydroniumion H_3O^+.

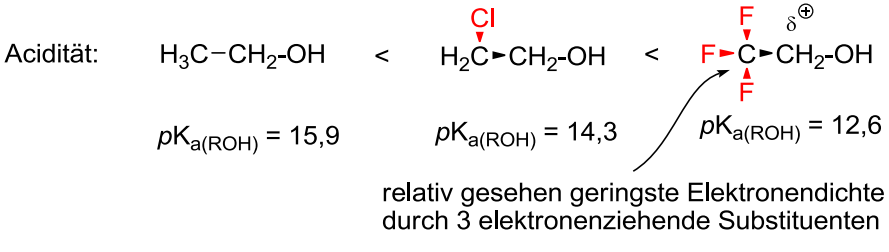
Acidität und Basizität von Alkanolen

Induktive Effekte:

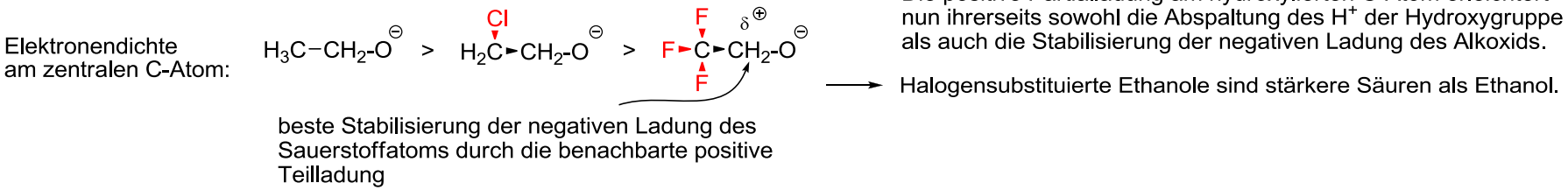


Das Ausmaß der Dissoziation des Alkohols (die Acidität) wird durch die Stabilisierung des Alkoxid-Ions bestimmt.

1. elektronenziehende Substituenten (-I-Effekt):



Stark elektronegative Substituenten wie z.B. Halogene am benachbarten C-Atom führen zu einer Polarisierung des hydroxylierten C-Atoms, wobei die Elektronendichte an diesem verringert wird.Dieser Effekt wird negativer induktiver Effekt genannt (-I-Effekt).



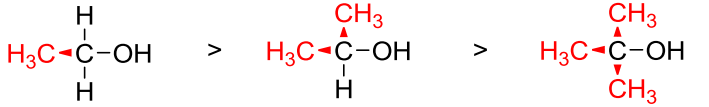
Die positive Partialladung am hydroxylierten C-Atom erleichtert nun ihrerseits sowohl die Abspaltung des H^+ der Hydroxygruppe als auch die Stabilisierung der negativen Ladung des Alkoxids.

→ Halogensubstituierte Ethanole sind stärkere Säuren als Ethanol.

Acidität und Basizität von Alkanolen

Induktive Effekte:

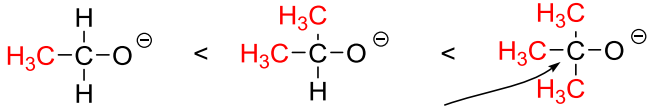
2. elektronenliefernde Substituenten (+I-Effekt):

Acidität 

$pK_{a(ROH)}$ = 15,9 > $pK_{a(ROH)}$ = 17,1 > $pK_{a(ROH)}$ = 18,0

→ bedeutet, dass das Bindungselektronenpaar in diese Richtung verschoben ist.

Mit zunehmender Alkylsubstitution des hydroxylierten C-Atoms nimmt die Acidität des Alkohols ab. Ursache hierfür ist die elektronenliefernde Wirkung der Alkyl-(Methyl-)gruppen, die die Elektronendichte am zentralen C-Atom erhöht. Dieser Effekt wird +I-Effekt genannt (positiver induktiver Effekt) und kann, ähnlich wie bei der Stabilisierung von Radikalen, durch Hyperkonjugation erklärt werden.

Elektronendichte am zentralen C-Atom: 

relativ gesehen größte Elektronendichte durch 3 elektronenliefernde Substituenten

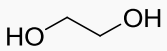
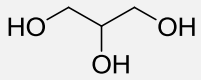
Mit zunehmender Elektronendichte am zentralen C-Atom wird die Stabilisierung der negativen Ladung des Alkoxids schwieriger (Benachbarung von 2 negativen (Teil)Ladungen). Ist das Alkoxid energetisch schlechter stabilisiert, wird auch die Dissoziation des Alkohols zurück gedrängt.

Eine weitere Ursache für die erhöhte Basizität des *tert*-Butanolations ist die schlechte Solvatisierung des Alkoholats durch die 3 sperrigen Methylgruppen.

→ *tert*-Butanol ist daher die schwächere Säure und das *tert*-Butanolat entsprechend die stärkere Base.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

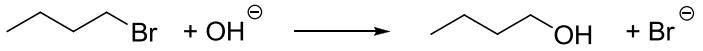
Wichtige Alkanole

Name	Formel	Verwendung
Methanol (Methylalkohol)		Lösungsmittel, Treibstoff (giftig), führt bei Genuss („gepanschter Alkohol“) zur Erblindung
Ethanol (Ethylalkohol)		Lösungsmittel, Treibstoff (Bio-Ethanol)
2- Propanol (Isopropanol)		Desinfektionsmittel
1,2-Ethandiol (Ethylenglycol)		Frostschutzmittel (giftig), wegen des süßen Geschmacks früher illegaler Zusatz zu Wein
1,2,3-Propantriol (Glycerin)		Kosmetika, früher Ausgangsstoff für Nitroglycerin

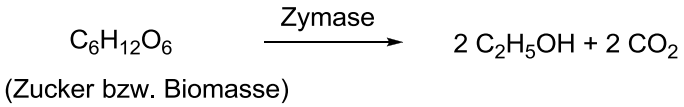
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Darstellung von Alkanolen

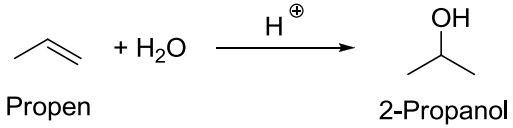
1.) Hydrolyse von Halogenalkanen (technisch unbedeutend)



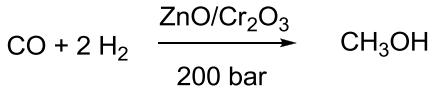
2.) alkoholische Gärung (Darstellung von Bio-Ethanol)



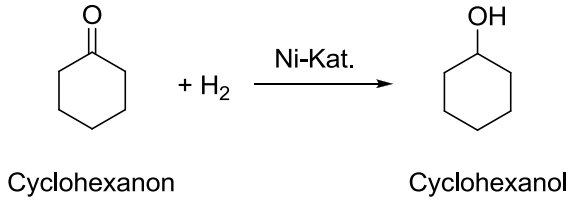
3.) Hydratisierung von Alkenen (siehe später)



4.) Methanolsynthese durch Hydrierung von Kohlenmonoxid

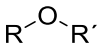


5.) Hydrierung von Carbonylgruppen (siehe später)



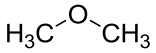
Ether

Der Ersatz des Wasserstoffatoms der Hydroxygruppe in Alkanolen durch einen weiteren Alkylrest führt zu Ethern.

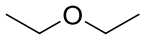


R = Alkyl

In der radikofunktionellen Nomenklatur setzt sich der Name aus der jeweiligen Alkylsubstituenten und dem Wortstamm „Ether“ zusammen.

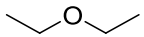


Dimethylether



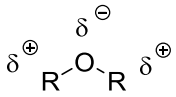
Diethylether

In der substitutiven Nomenklatur werden sie als Alkoxyalkane bezeichnet.

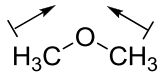


Ethoxyethan

physikalische Eigenschaften:



Die R-O-Bindung ist analog wie in Alkanolen ebenfalls polarisiert.

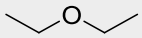
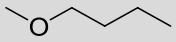


Ether besitzen ein mittleres Dipolmoment.

Ether besitzen im Gegensatz zu Alkanolen keine aciden H-Atome.

Ether

physikalische Eigenschaften:

Name	Formel	Siedepunkt (°C)	Siedepunkt entspr. Alkanole (°C)
Dimethylether		- 24,9	Methanol 65,0
Diethylether		34,6	Ethanol 78,5
n-Butylmethylether		70,3	*n*-Butanol 117,7

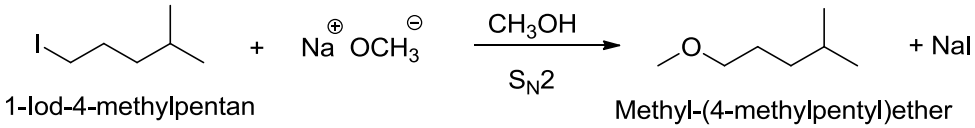
Ether sind nicht über Wasserstoffbrücken assoziiert, daher sind ihre Siedepunkte viel niedriger als die vergleichbarer Alkanole.

Ether sind mäßig polare, nicht mit Wasser mischbare Lösungsmittel.

Ether

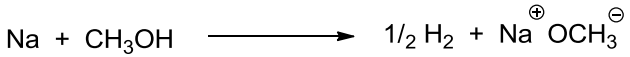
Darstellung von Ethern:

1.) nucleophile Substitution von Halogenalkanen (Williamson-Ethersynthese)



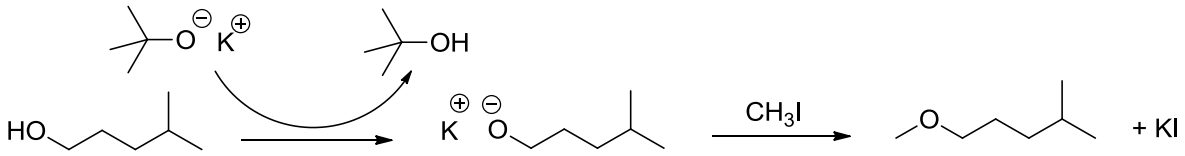
1-Iod-4-methylpentan

Methyl-(4-methylpentyl)ether



Das als Nucleophil benötigte Natrium-Methanolat kann durch Auflösen einer entspr. Menge Natrium in Methanol hergestellt werden.

Alternativ können auch das Alkylhalogenid und das Alkoholat vertauscht werden. Entscheidend ist, welche Ausgangsstoffe leichter erhältlich sind. Zur Deprotonierung des primären Alkohols kann auch das stärker basische Kalium-*tert*-butanolat verwendet werden.



4-Methylpentan-1-ol

Alkoholat

zum Vergleich: pK_a (EtOH) = 15.9
pK_a (^{t}BuOH) = 18.0

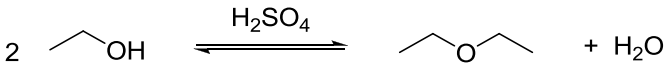
→ ^{t}BuOH ist ca. 10^2-mal weniger acide als EtOH
→ ^{t}BuO$^-$ ist dann ca. 10^2-mal stärker basisch als EtO$^-$
→ fast vollständige Deprotonierung des primären Alkohols

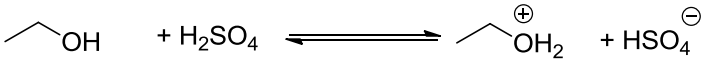
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Ether

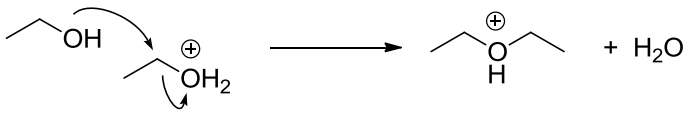
Darstellung von Ethern:

2.) nucleophile Substitution von Alkanolen unter Säurekatalyse

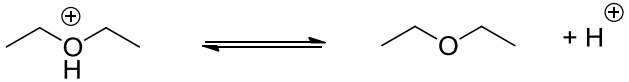




$HSO_4^{\ominus}$ ist ein nicht-nucleophiles Anion, daher erfolgt keine S_N2-Reaktion damit.



Das einzige vorhandene Nucleophil ist Ethanol, dieses führt in der S_N2-Reaktion dann zum protonierten Ether.

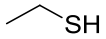


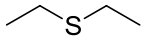
Wichtig ist, eine Säure mit einem nicht-nucleophilen Anion zu verwenden.
Bei Verwendung von HCl oder HBr entstünde sonst mit dem besseren Halogenid-Nucleophil das Halogenethan und nicht der Ether.

Thiole und Thioether

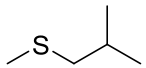
Schwefelanaloga der Alkohole und Ether

Zur Namensbildung wird dem entsprechenden Alkan die Endung „thiol“ angefügt. Veraltet werden Thiole auch Mercaptane genannt.

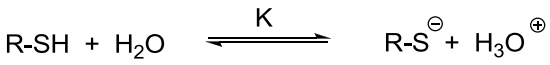
z. B.  Ethanthiol

z. B.  Diethylsulfid

Die Schwefelanaloga der Ether werden Sulfide bzw. Thioether genannt.

 Methyl-(2-methylpropyl)sulfid

<u>Acidität von Thiolen:</u>



Thiol Thiolat

pK_a = 9-12

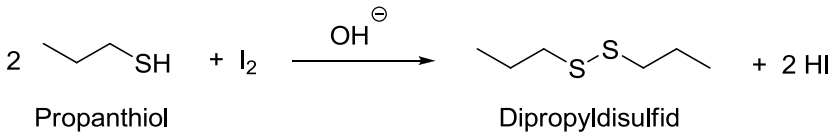
Thiole sind, verglichen mit Alkanolen, stärker sauer (vgl. $pK_{a\ (EtOH)}$ = 15,9).
Ursache: bessere Stabilisierung der negativen Ladung im Thiolat durch den Schwefel

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Thiole und Thioether

Durch seine Stellung in der 3. Periode kann Schwefel die Oktettregel überschreiten und weiter oxidiert werden.

Bei der Oxidation von Thiolen entstehen Disulfide:

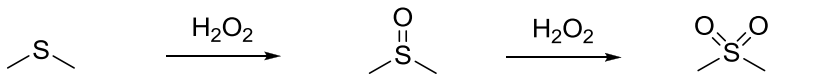


Propanthiol — Dipropyldisulfid

sehr große Bedeutung bei der Ausbildung der Tertiärstruktur bei Proteinen (Disulfid-Brücken)

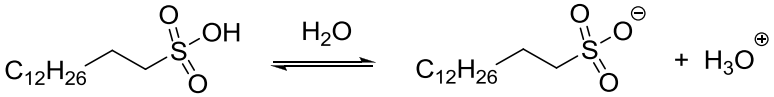
Diese oxidative Kupplung zu einem Disulfid kann auch umgekehrt werden, das Disulfid kann durch Reduktionsmittel wieder in das Thiol überführt werden.

Bei der Oxidation von Sulfiden entstehen Sulfoxide und Sulfone:



Dimethylsulfid — Dimethylsulfoxid — Dimethylsulfon

Eine noch höhere Oxidationsstufe von Schwefel ist in Sulfonsäuren möglich. Alkansulfonsäure sind starke Säuren, die Na-Salze langkettiger Sulfonsäuren (Alkylsulfonate) werden als Waschmittel verwendet.



Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de